En terminant, je rappellerai que le sucre de glycérine n'est connu que depuis très peu de temps à l'état de pureté. Il avait été obtenu d'abord par M. Grimaux, puis, sous le nom de glycérose, par MM. Em. Fischer et Tafel, mais comme un liquide sirupeux, mélangé d'autres substances. C'est seulement au mois de janvier dernier que M. Piloty en a décrit la préparation à l'état cristallisé; encore ce savant emploie-t-il une série de transformations chimiques fort compliquées. La bactérie du sorbose, au contraire, donne facilement 20 à 30 grammes de dioxyacétone avec 100 grammes de glycérine. En cela, elle se montre donc supérieure à nos réactifs ordinaires de laboratoire. C'est démontrer, une fois de plus, tout le parti avantageux qu'on pourra retirer, en chimie, de l'emploi méthodique de certains Microbes.

Sur la séparation des oxydes de cérium, de thorium et des autres terres de la cérite et de l'yttria, par MM. A. Verneuil et G. Wyrouboff.

Dès le début de nos recherches sur les terres rares, nous nous sommes attachés à trouver des méthodes de séparation plus sûres et surtout plus rationnelles que celles qui sont jusqu'ici en usage. Tous les procédés connus ne s'appuient sur aucune réaction précise et ne mènent au but que par une longue série de fractionnements. Ils ne permettront jamais d'ailleurs de s'assurer de la pureté du produit obtenu que par des observations spectroscopiques, dans le cas où le spectre est très caractéristique, ou par l'absence d'incandescence, lorsqu'il s'agit de la thorine. Cependant toutes ces terres, si voisines soient-elles, doivent posséder des réactions caractéristiques et ne peuvent qu'à cette condition, constituer des espèces chimiquement distinctes; le problème se réduit donc à chercher ces réactions et à les appliquer à leur séparation.

Remarquons, tout d'abord, qu'en rangeant les terres rares suivant leurs analogies chimiques, on obtient la série suivante : Th, Ce, La, Di, Yt (Er, Te). Cette série présente une particularité extrêmement intéressante. Si l'on arrive, par un procédé quelconque, à séparer complètement l'un des termes de la série du terme immédiatement suivant, on le sépare en même temps de tous les termes qui suivent et on laisse tous les termes qui précèdent. C'est ainsi que toutes les méthodes connues pour séparer les terres de l'yttria du didyme entraînent fatalement avec ce dernier non seulement les autres terres de la cérite, mais encore la thorine; c'est ainsi également que les réactions qui permettent d'obtenir du cérium exempt de lanthane et de didyme le débarrassent en même temps des terres de l'yttria, mais entraînent nécessairement la thorine. Ce phénomène que nous nous con-

tentons de signaler aujourd'hui doit servir de base à toute méthode rationnelle de séparation des terres rares. Nous sommes fort loin encore, sans doute, de posséder des procédés de séparation pour tous les oxydes de la série, mais, pour quelques-uns, elle est déjà aujourd'hui possible et il importe d'en préciser les conditions.

Dans un mémoire précédent [1], nous avons donné un moyen très facile de séparer complètement le cérium du lanthane et du didyme. Conformément à la règle que nous venons d'énoncer, les terres de l'yttria sont éliminées en même temps, mais, conformément à la règle aussi, la thorine reste attachée au cérium. Il ne s'agissait d'abord pour nous que d'avoir du cérium rigoureusement exempt de lanthane, de didyme et de thorine. Le problème se posait donc d'une façon très précise : le lanthane, le didyme et les terres de l'yttria éliminés du même coup, chercher une réaction qui permette l'élimination immédiate de la thorine. La solution du problème, posé en ces termes, ne présente aucune difficulté. Le phosphate de thorium est, en effet, tout à fait insoluble dans l'acide chlorhydrique faible; le phosphate céreux y est, au contraire, fort soluble. Si donc, dans un mélange de chlorures renfermant un peu de thorine, on ajoute assez d'acide phosphorique pour saturer cette dernière; elle se sépare intégralement, entraînant, il est vrai, avec elle des quantités variables (quelques centièmes) de cérium. Mais, sous cette forme, le phosphate de thorium est un corps extrêmement volumineux qui ne peut être que difficilement filtré et lavé. Il faut donc, après addition d'acide phosphorique, évaporer le tout, soit au bain-marie, soit même à feu nu, jusqu'à consistance pâteuse; on reprend par ClH dilué dans sept à huit fois son volume d'eau. Le lavage du précipité est alors des plus faciles et la liqueur filtrée ne renferme plus trace de thorine. Pour constater l'absence de la thorine, il fallait un réactif capable d'en déceler même de très faibles quantités, et nous l'avons trouvée dans l'eau oxygénée. C'est ainsi que nous avons pu résoudre non seulement le problème inverse — la préparation facile d'une thorine exempte de cérium — mais encore effectuer la séparation quantitative des deux corps.

M. Clève a remarqué depuis longtemps [2] qu'en ajoutant un excès d'eau oxygénée à une solution de sulfate de thorium, on obtenait un précipité blanc volumineux ayant pour composition $Th^4O^7SO^3$ (Th = 116). Ce composé n'est pas complètement insoluble et la liqueur filtrée donne, avec l'ammoniaque, un précipité plus ou moins abondant. Cela tient à la présence d'acide sulfurique libre qui se forme dans la réaction :

$$4SO^4Th + 3H^2O^2 = Th^4O^7SO^3 + 3SO^4H^2$$

et qui tend à décomposer le peroxyde formé. Il était donc très probable

[1] *Bull. Muséum d'Hist. nat.*, 1897, p. 342.
[2] *Bulletin Soc. chim.*, 1885, t. XXXXIII, p. 57.

qu'en employant un acide moins énergique, on arriverait à précipiter complètement la thorine, d'autant plus qu'une réaction tout à fait semblable est depuis longtemps connue pour le cérium. On sait, en effet, que l'acétate de cérium est complètement précipité par l'eau oxygénée à l'état de peroxyde.

L'expérience a pleinement confirmé cette prévision; l'eau oxygénée précipite intégralement la thorine lorsqu'elle est à l'état de chlorure et surtout de nitrate neutres. L'analogie entre le thorium et le cérium apparaît ici d'une façon frappante. Tous deux donnent, par l'action de l'eau oxygénée, des peroxydes en liqueur acide, et la différence ne porte que sur la stabilité relative de ces peroxydes, celui de cérium se décomposant instantanément en présence de l'acide nitrique ou chlorhydrique.

C'est sur cette stabilité très inégale des deux peroxydes que nous avons essayé de fonder une méthode de séparation. Théoriquement, les choses se présentent d'une façon très simple : Si, à un mélange *d'acétates* de Th, Ce, La, Di, Yt, on ajoute de l'eau oxygénée en excès, le thorium et le cérium seuls se précipitent; le mélange Th + Ce transformé en nitrate et traité à nouveau par l'eau oxygénée donne un précipité qui a pour composition $Th^4\,O^7\,Az^2\,O^5$ [1], le cérium restant en solution. Mais en matière de terres rares, il faut se méfier des conclusions, en apparence les plus légitimes; des circonstances secondaires interviennent le plus souvent, qui créent entre la théorie et l'application un véritable abîme. L'acétate de peroxyde de thorium est un corps tellement gélatineux, qu'il est impossible de le filtrer, plus impossible encore de le laver. En second lieu, la précipitation en liqueur acétique par H^2O^2 entraîne, en même temps que le thorium et l'oxyde de cérium, une certaine quantité des autres terres. Cette quantité diminue, il est vrai, de plus en plus, à mesure que la liqueur renferme plus d'acide acétique libre, mais la solubilité du cérium augmente en même temps et l'on perd en quantité ce que l'on gagne en pureté.

Un phénomène analogue se produit lorsqu'on essaye de séparer le thorium du cérium en liqueur nitrique. Le précipité de peroxyde de thorium, qui devrait être absolument blanc, est toujours plus ou moins jaune et d'autant plus que la quantité de cérium est plus grande dans le mélange. Lorsque cette quantité est très faible, toute la thorine n'est pas précipitée; il en reste une quantité très petite, il est vrai, avec le cérium demeuré en solution. Seulement ici, ce double entraînement qui, au premier abord, paraît très défavorable, constitue en réalité une circonstance des plus avantageuses. Tant qu'il reste des traces de thorine mélangées au cérium, l'eau oxygénée produira, dans la solution des nitrates, un précipité facilement visible, grâce à son grand volume; tant que le thorium contient, si peu que

[1] L'analyse nous a donné : calculé : $ThO = 100$; $O = 9{,}09$; $Az^2O^5 = 20{,}45$ — Trouvé : ThO, 100; $O = 9{,}13$; $AzO^5 = 20{,}45$.

ce soit, de cérium, la liqueur filtrée du précipité donnera, par l'addition de l'ammoniaque, des flocons jaunes. La réaction est tellement sensible, qu'un millième de thorium dans le cérium ou de cérium dans le thorium peut être facilement reconnu et recueilli sur le filtre.

Nous sommes donc ainsi en possession d'un réactif qui permet non seulement de reconnaître la présence de très faibles quantités de l'une des terres dans la solution de l'autre, mais encore de les avoir toutes les deux parfaitement pures.

Purification du cérium. — Généralement, le cérium ne renferme que de faibles quantités de thorine. On ajoute dans ce cas à la solution des nitrates qu'on a évaporée à sec ou neutralisée par l'ammoniaque, de façon à la rendre aussi neutre que possible, de l'eau oxygénée et l'on chauffe pendant quelques minutes à l'ébullition. Une prise d'essai filtrée, additionnée de son volume d'eau oxygénée et chauffée à nouveau ne doit plus donner de précipité. Le précipité jaune sous forme de flocons volumineux ne doit pas être confondu avec le louche blanchâtre que l'on obtient par l'action de l'eau oxygénée à chaud sur le cérium pur; ce louche provient de l'acide phosphorique que l'eau oxygénée du commerce contient toujours et qui donne un phosphate céreux insoluble, à chaud surtout. Le cérium ainsi traité ne contient plus trace de thorium. Si la quantité de thorium mélangée au cérium était un peu considérable, 15 à 20 p. 100 par exemple, il serait plus avantageux de l'enlever au préalable par le carbonate d'ammoniaque additionné d'ammoniaque caustique. La thorine s'y dissout très aisément, n'entraînant que quelques centièmes de cérium. Après un seul traitement, le cérium resté insoluble ne contient plus que 5 à 6 p. 100 de Th^2O; on neutralise par AzO^3H et l'on précipite par H^2O^2. Ce qui vient d'être dit pour le cérium s'applique aussi à un mélange qui contiendrait toutes les terres de la cérite et de l'yttria.

Purification de la thorine. — Ici c'est le cas inverse qui se produit : la thorine est presque toujours accompagnée de grandes quantités de terres étrangères, 95 p. 100 environ, dans la monazite.

La marche à suivre dépend de ce que l'on se propose de faire. Si l'on veut extraire la totalité de la thorine existant dans le mélange, le mieux est de traiter de suite la solution des nitrates par l'eau oxygénée (il en faut 10 à 15 centimètres cubes, en la supposant à 10 volumes, par gramme de ThO). La thorine ainsi précipitée est très impure; blanche d'abord, elle jaunit rapidement et peut même prendre une couleur orangée foncée. Pour la purifier, il faut la redissoudre à chaud dans l'acide nitrique, évaporer à sec et reprécipiter par H^2O^2. Elle est alors à peu de chose près pure; pourtant elle donne encore un manchon légèrement incandescent, comparable à un mélange renfermant 0,1 à 0,2 p. 100 de cérium. Une troisième précipitation la rend rigoureusement pure. Cette pureté se reconnaît très facilement : la liqueur séparée du peroxyde ne donne plus le moindre précipité

par l'ammoniaque. En l'absence de cérium, la précipitation de la thorine par l'eau oxygénée est, en effet, totale. Si l'on tient à opérer rapidement, il vaut mieux épuiser deux ou trois fois les oxalates par une solution de carbonate neutre d'ammoniaque. La solution évaporée à sec n'exige plus que deux traitements par H^2O^2 pour donner une thorine sans aucune trace d'incandescence.

Il importe de remarquer que les impuretés qui existent dans l'eau oxygénée commerciale, et spécialement les acides phosphorique et sulfurique, s'accumulent dans le peroxyde de thorium. Il faut donc ou bien distiller l'eau oxygénée qu'on emploie, ou bien purifier la thorine. Cette purification n'est pas aussi facile qu'on pourrait le croire. Le mieux est de la dissoudre dans Hcl et de la précipiter par l'acide oxalique en liqueur fortement acide. On enlève ainsi la majeure partie de l'acide phosphorique, mais non l'acide sulfurique. L'oxalate de thorium a l'inconvénient d'être complètement insoluble dans l'acide nitrique bouillant, ce qui le distingue des oxalates de toutes les autres terres rares; en revanche, lorsqu'il n'a pas été préalablement chauffé, il est instantanément décomposé à froid par la soude ou la potasse, caractère qui lui est également propre. L'hydroxyde ainsi obtenu ne renferme plus trace d'acide sulfurique. Pour le débarrasser de l'acide phosphorique qu'il contient encore, on le redissout dans Hcl, on le reprécipite par l'acide oxalique et l'on décompose l'oxalate par la soude.

L'hydroxyde contient ainsi de notables quantités d'alcali dont il est impossible de le débarrasser par le lavage. Il faut le redissoudre dans Hcl et le précipiter par l'ammoniaque. Un semblable hydroxyde doit être, après forte calcination, parfaitement blanc, comme la thorine obtenue par calcination de l'oxalate, du nitrate ou du sulfate. On n'atteint que difficilement ce degré de pureté, car les plus faibles traces d'impuretés contenues dans les réactifs employés donnent à l'hydroxyde calciné cette couleur grisâtre ou jaunâtre qu'on trouve signalée dans tous les ouvrages classiques.

Dosage du cérium en présence des autres terres rares. — Les procédés que nous avons fait connaître permettent de séparer quantitativement le cérium, avec une exactitude bien supérieure à celles que donnent tous les procédés actuellement connus. Ils ont de plus l'avantage de n'exiger qu'une faible quantité de matière.

Dosage en présence du lanthane, du didyme et des terres de l'yttria. — Si le mélange des oxydes provenant de la calcination des oxalates n'était pas ou n'était que partiellement soluble dans l'acide nitrique, — ce qui indique qu'il contient plus de 50 p. 100 de cérium. — On le dissoudra facilement en ajoutant à l'acide nitrique, par petites portions, de l'eau oxygénée. Il y a dégagement d'oxygène et réduction de l'oxyde cérosocérique. A la liqueur limpide, plus ou moins violette, on ajoute de l'eau oxygénée (10 centimètres cubes par gramme d'oxyde), puis de l'ammoniaque jusqu'à réaction alcaline, et l'on fait bouillir pour transformer le précipité

brun en hydrate cérosocérique jaune clair. La transformation est complète lorsqu'il n'y a plus de dégagement d'oxygène. On filtre et on lave pour enlever le nitrate d'ammoniaque qui gênerait la réaction ultérieure. On sèche à 110 degrés et l'on détache le précipité du filtre aussi bien que possible; le filtre est incinéré et calciné; le résidu traité à chaud par quelques gouttes de AzO^3H et H^2O^2 est évaporé à sec. On reprend par un peu d'eau et on ajoute la solution à la masse principale du précipité, qu'on dissout à chaud dans AzO^3H. La solution est évaporée à sirop, reprise par quelques centimètres cubes d'eau et évaporée de nouveau. Par le refroidissement, on obtient une masse vitreuse de couleur jaune foncé, on la dissout dans 100 centimètres cubes d'une solution de AzO^3AzH^4 à 5 p. 100 et l'on chauffe vers 70 degrés; la liqueur jaune commence à se troubler; il se forme un précipité blanc jaunâtre et la réaction est terminée lorsque la liqueur surnageante a pris la teinte violette des sels de didyme. On filtre, on lave le précipité avec une solution de AzO^3AzH^4 à 5 p. 100 et l'on calcine. On obtient ainsi 75 à 80 p. 100 du cérium existant dans le mélange à l'état tout à fait pur. La liqueur filtrée est précipitée par l'oxalate d'ammoniaque, dont il ne faut pas employer un excès, les oxalates de Ce, La, Di, contrairement à l'opinion courante y étant un peu solubles. On rend la liqueur alcaline par quelques gouttes d'ammoniaque. Les oxalates qui n'ont pas besoin d'être lavés sont calcinés; cette fois, ils sont dans tous les cas solubles dans AzO^3H. On recommence l'opération précédente et l'on obtient ainsi encore quelques centièmes de cérium pur. La liqueur filtrée contient le reste du cérium et la totalité des autres terres; on les transforme de nouveau en oxalate, qu'on calcine. On dissout dans Azo^3H, on ajoute quelques gouttes d'eau oxygénée pour réduire le cérium, on évapore à sec. La solution des nitrates est additionnée d'acétate de soude et précipitée par un grand excès d'eau oxygénée (10 centimètres cubes environ). On chauffe très légèrement pour hâter le dépôt du précipité, qui contient tout le cérium en même temps qu'une petite quantité des autres terres. On lave avec de l'eau à laquelle on ajoute quelques gouttes de H^2O^2. La liqueur filtrée est précipitée soit par l'oxalate d'ammoniaque, soit par l'ammoniaque. Les chiffres suivants montrent le degré d'exactitude de ce procédé. On a pris 1,2420 d'un mélange synthétique renfermant 0,3718 de Ce^3O^4 et 0,8702 des autres terres, telles qu'elles se trouvent dans la monazite après élimination de la thorine et du cérium.

1re précipitation 0,3160 Ce^3O^4 pur. 2e 0,0175 Ce^3O^4 pur. 3e 0,0485 Ce^3O^4 + LaO DiO entraînés. Total : 0,3820.

On a donc trouvé le cérium avec une surcharge de 2,68 p. 100.

Dosage en présence de la thorine. — Il faut que le mélange soit à l'état de nitrate. On dissout donc les oxalates dans AzO^3H, quoique l'oxalate de thorium pur y soit insoluble; la solution se fait sans difficulté lorsque le mélange contient 50 p. 100 de cérium. Si la proportion de thorine est plus

grande, on décompose les oxalates par la soude; en présence d'un excès de ThO, l'oxalate de cérium, très difficilement attaquable par lui-même, se décompose très rapidement à froid. La solution des nitrates, qui ne doit pas contenir beaucoup plus de 0,5 d'oxydes, surtout lorsque la thorine domine, est évaporée à sec ou neutralisée par l'ammoniaque, le résidu dissous dans l'eau, la solution additionnée de 10 centimètres cubes d'eau oxygénée *distillée* (à 10 volumes) et chauffée quelques instants vers 60 degrés. Le précipité extrêmement volumineux est recueilli sur le filtre et lavé jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus par l'ammoniaque. Il contient, à quelques millièmes près, toute la thorine; la liqueur filtrée contient le cérium à quelques centièmes près. Il faut donc traiter une seconde fois les deux fractions. Pour cela, on précipite le cérium par l'ammoniaque, on dissout le précipité sur le filtre même en repassant plusieurs fois quelques centimètres cubes de AzO^3H faible qu'on a préalablement chauffé. On évapore la solution à sec et l'on traite comme précédemment par H^2O^2. La petite quantité de thorine ainsi obtenue est ajoutée au premier précipité; le cérium qui se trouve dans la liqueur est, cette fois, tout à fait pur; il peut être précipité par l'ammoniaque, calciné et pesé à l'état de Ce^3O^4.

Le second traitement du peroxyde de thorium est moins simple. Le précipité ne peut pas être dissous sur le filtre, car le dégagement d'oxygène provoque la projection de la solution sous forme d'imperceptibles gouttelettes et occasionne ainsi des pertes notables. On l'enlève du filtre avec une baguette de verre, ce qui est facile, grâce à la consistance gélatineuse du précipité, et on le dissout dans 2 c. c. de HCl auquel on ajoute 2 c. c. d'eau et 1 gr. d'iodure d'ammonium; la réaction est instantanée. On fait passer la solution sur le filtre pour dissoudre ce qui y adhère encore. On lave rapidement le filtre et on précipite la solution par l'ammoniaque. L'hydroxyde est recueilli sur le même filtre dissous dans AzO^3H, et la solution neutralisée par l'ammoniaque est précipitée par H^2O^2. Les mêmes filtres servent pour toutes les opérations, l'un pour l'oxyde de cérium, l'autre pour la thorine.

Le peroxyde de thorium deux fois précipité par l'eau oxygénée ne contient plus que des quantités insignifiantes de cérium (0,1 p. 100 environ); on peut donc s'en tenir là dans les analyses qui n'exigent pas une extrême précision. Malheureusement, le composé $Th^4O^7\,Az^2O^5$ qu'on recueille ne peut pas être calciné; il décrépite très fortement à une température assez élevée, se transforme en une poudre impalpable qui est entraînée hors du creuset, ce qui occasionne des pertes s'élevant parfois à 10 p. 100. Il est indispensable de le réduire une fois encore par le mélange $HCl + AzH^4I$, de le précipiter par l'ammoniaque et de le calciner à l'état d'hydroxyde. Toutes ces opérations, qui paraissent fort longues, n'exigent en réalité pas beaucoup de temps, grâce à cette circonstance, que la plupart des précipités

n'ont besoin d'aucun lavage, puisqu'on n'introduit aucune substance qui ne puisse être éliminée par la calcination [1].

I. ThO, 0,367; Ce^3O^4, 0,0221 pur. Trouvé : 0,3655 et 0,0229. — II. ThO, 0,3645; Ce^3O^4, 0,0214; LaO + DiO : 0,0140 pur. Trouvé : 0,364 et 0,037 (Ce^3O^4 + LaO, DiO). — III. ThO, 0,0508; Ce^3O^4, 0,9485 pur. Trouvé : 0,0475 et 0,9515. — IV. ThO, 0,3677; Ce^3O^4, 0,3677 pur. Trouvé : 0,3651 et 0,0238.

M. Dennis [2] a proposé, pour la séparation du thorium et du cérium, une réaction très intéressante. Il précipite la solution neutre des azotates par le sel potassique de l'acide azothydrique et fait bouillir la liqueur pendant quelques instants. La thorine se précipite ainsi, en effet, intégralement à l'état d'hydroxyde qui peut être immédiatement calciné. L'inconvénient de ce procédé aussi simple qu'élégant est précisément la précipitation *totale* de la thorine, car cette thorine entraîne avec elle des quantités de cérium, que les précipitations ultérieures ne peuvent pas lui enlever. Il est facile de s'en assurer en traitant par Az^3K une de ces « liqueurs éclairantes » employées pour la fabrication des manchons Auer, et qui contiennent 1 à 1,5 p. 100 de cérium. On précipite ainsi tout et la liqueur séparée du précipité ne renferme pas de cérium. Pour comparer les deux procédés, nous avons pris un mélange synthétique renfermant 0,0952 de ThO et 0,0927 de CeO. Après précipitation par Az^3K, on a trouvé dans la liqueur filtrée 0,0896 de CeO exempt de thorium. La thorine a été redissoute dans AzO^3H et précipité par l'eau oxygénée; la liqueur filtrée a donné 0,0028 CeO. La thorine avait donc entraîné 3,34 p. 100 de cérium que l'eau oxygénée a permis de retrouver. Le procédé que nous proposons est par conséquent beaucoup plus précis que celui de M. Dennis.

[1] Dans les analyses 3 et 4, le cérium, précipité une seule fois, contient un peu de thorine.

[2] *Zeit. Anal. Ch.*, 1897, t. XIII, p. 412.